



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 209 347**

⑤① Int. Cl.⁷: **C01B 37/00**, C07C 29/48
C07C 37/60, C07C 315/02
C07C 45/28, C07C 45/29
C07D 301/12, B01J 29/04

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99309339 .2**

⑧⑥ Fecha de presentación: **23.11.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1010667**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2000**

⑤④ Título: **Tamices moleculares de estañosilicato que tienen la estructura de la zeolita β .**

③⑩ Prioridad: **18.12.1998 US 215815**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2004

⑦③ Titular/es: **UOP L.L.C.**
25 East Algonquin Road
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

⑦② Inventor/es: **Valencia Valencia, Susana y**
Corma Canos, Avelino

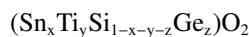
⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tamices moleculares de estañosilicato que tienen la estructura de la zeolita β .

El invento se refiere a tamices moleculares que tienen la estructura de la zeolita beta. Los tamices moleculares tienen por lo menos unidades de óxido tetraédrico de SnO_2 y SiO_2 y también contienen titanio y tienen una fórmula empírica de:



El germanio es un elemento opcional. El invento se refiere también a un procedimiento para preparar tamices moleculares y a procedimientos para usar los tamices.

Las zeolitas son tamices moleculares de aluminosilicato cristalino que tiene una estructura armazón tridimensional microporosa. En general, las zeolitas cristalinas se forman a partir de un tetraedro de AlO_2 y SiO_2 que comparten el ángulo y se caracterizan por tener aberturas de poro de dimensiones uniformes que tienen una capacidad de intercambio iónico significativa y que son capaces de desorber reversiblemente una fase adsorbida que se dispersa por todas partes de los huecos internos del cristal, sin desplazar significativamente cualquiera de los átomos que constituyen la estructura permanente del cristal.

La zeolita beta, que se describe en el documento de patente de EE.UU. n° RE 28.341, es una zeolita particular que ha recibido recientemente una atención considerable por catalizar varios tipos de reacciones. La zeolita beta se sintetiza normalmente en un medio básico en presencia de tetraetilamonio y cationes alcalinos y tiene una relación molar Si/Al de 5 a 100. Un tamiz molecular con la estructura de la zeolita beta pero que contiene titanio en el armazón, se describe en el documento de patente ES-A-2.037.596 que revela también que el material que contiene titanio, puede usarse como un catalizador en reacciones de oxidación selectivas de compuestos orgánicos que usan peróxido de hidrógeno, peróxidos e hidroperóxidos orgánicos como agente oxidante.

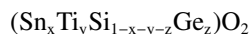
Mal y Ramaswamy en *Chemical Communications*, 1.997 N° 5, páginas 425-426, describen la preparación y propiedades catalíticas de tamices moleculares de Sn-2 y Sn-2 libre de Al de poro grande por síntesis hidrotérmica a partir de sílice, cloruro estánico y opcionalmente alúmina. Pueden usarse los materiales resultantes para la hidroxilación de fenol o la oxidación de m-cresol y 1,3,5-TMB.

El documento de patente EP-A-0 321 177 describe la preparación de composiciones de tamices moleculares extrañando los átomos de aluminio del armazón a partir de un tamiz molecular existente, por tratamiento con sales fluoro de cromo y/o estaño, que reemplazan así a los átomos extraídos con átomos de cromo y/o estaño.

El documento de patente WO 88/01254 describe un método para la modificación de la estructura armazón de una zeolita, que comprende la sustitución del aluminio en el armazón de la zeolita con una disolución de un disolvente orgánico que contiene un compuesto de un elemento que es capaz de producir la sustitución estructural del aluminio en el armazón. Los ejemplos de tales elementos que se dan son boro, estaño, silicio, titanio, germanio, galio, fósforo, berilio, aluminio [sic] y magnesio.

El documento de patente WO-A-97/33830 describe la síntesis de la zeolita beta que usa aniones fluoruro como agente mineralizante a o casi un pH neutro. Estos materiales presentan una estabilidad térmica mejorada y una baja concentración de defectos del SiO o SiOH sobre un amplio intervalo de composiciones químicas. Finalmente, T. Blasco et al. en *J. Phys. Chem. B.*, 1.998, 102, p. 75, describe la incorporación de titanio en la estructura beta usando el procedimiento en el documento de patente WO-A-97/33830 de nuevo sobre un amplio intervalo de Si/Al. Estos materiales también tienen una hidrofobia aumentada.

En comparación a esta técnica anterior, los solicitantes han sintetizado una serie de tamices moleculares constituidos de por lo menos unidades tetrahédricas de SnO_2 y SiO_2 . Los tamices moleculares que contienen también titanio y germanio pueden estar presentes también en el armazón. Estos tamices moleculares se representan por la fórmula empírica:



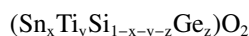
en la que "x", "y" y "z" son las fracciones molares de estaño, titanio y germanio. Estos tamices moleculares de estañosilicato son útiles como catalizadores en los procedimientos de oxidación selectivos tales como la epoxidación de olefinas y la hidroxilación de compuestos aromáticos.

Exposición

El presente invento se refiere a una nueva serie de tamices moleculares de estañosilicato cristalino, a un procedimiento para prepararlos y a un procedimiento para usarlos. Por consiguiente, una realización del invento es un tamiz

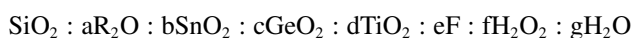
ES 2 209 347 T3

molecular de estañosilicato cristalino con una estructura tridimensional microporosa que contiene por lo menos unidades tetrahédricas de SiO_2 y unidades tetrahédricas de SnO_2 y que contiene también titanio y con un sistema de poros cristalográficamente regular y una fórmula empírica en una base anhidra y calcinada de:



en la que “x” es la fracción molar de estaño y varía de 0,001 a 0,1, “y” es la fracción molar de titanio y varía por encima de cero a 0,1 y “z” es la fracción molar de germanio y varía de cero a menos de 0,08 y se caracteriza en que la composición tiene el patrón de difracción de rayos X característico de la zeolita beta.

Otra realización del invento es un procedimiento para preparar los tamices moleculares descritos anteriormente. El procedimiento comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de silicio, estaño, un agente estructurante orgánico (R), fluoruro, titanio, opcionalmente germanio y opcionalmente peróxido de hidrógeno, haciendo reaccionar dicha mezcla a un pH de 6 a 12 y a una temperatura y tiempo suficientes para formar el tamiz molecular cristalino, teniendo la mezcla una composición expresada en términos de relaciones molares de

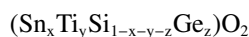


en la que “a” tiene un valor de 0,06 a 0,5, “b” tiene un valor de 0,001 a 0,1, “c” tiene un valor de cero a 0,08, “d” tiene un valor por encima de 0 a 0,1, “e” tiene un valor de 0,1 a 2, “f” tiene un valor de cero a 0,5 y “g” tiene un valor de 4 a 50.

Una realización adicional es un procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico con un peróxido en presencia de un catalizador bajo condiciones de oxidación para dar un producto oxidado, comprendiendo el catalizador los tamices moleculares descritos anteriormente.

Descripción detallada

Los tamices moleculares cristalinos del presente invento tienen una estructura armazón tridimensional microporosa que contiene por lo menos unidades tetrahédricas de SiO_2 y SnO_2 , un sistema de poros cristalográficamente regular y una fórmula empírica en una base anhidra y calcinada de:

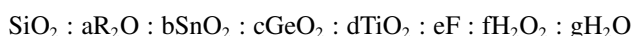


en la que “x” es la fracción molar de estaño y varía de 0,001 a 0,1, “y” es la fracción molar de titanio y varía por encima de cero a 0,1 y “z” es la fracción molar de germanio y varía de cero a menos de 0,08. Finalmente, los tamices moleculares tienen la estructura de la zeolita beta.

Estos tamices moleculares se preparan usando un procedimiento de cristalización hidrotérmico en el que la mezcla de reacción se prepara combinando las fuentes reactivas de estaño, silicio, un agente estructurante orgánico, titanio, una fuente de fluoruro, opcionalmente germanio, opcionalmente peróxido de hidrógeno y agua. Las fuentes de silicio incluyen, pero no se limitan a sílice coloidal, sílice amorfa, sílice fumada, gel de sílice y ortosilicato de tetralquilo. Las fuentes de estaño incluyen, pero no se limitan a haluros de estaño, alcóxidos de estaño, óxido de estaño, estaño metálico, estañatos alcalinos y alcalinotérreos y compuestos de alquil estaño. Una fuente preferida es tetracloruro de estaño. Ejemplos de alcóxidos de estaño incluyen butóxido de estaño, etóxido de estaño y propóxido de estaño. Los agentes estructurantes orgánicos incluyen iones tetraalquilamonio, tal como iones tetraetilamonio, compuestos azapolicíclicos, tal como 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano; iones dialquildibencilamonio tal como el ión dimetildibencilamonio e iones bis-piperidinio tal como el ión 4,4'-trimetilen-bis(N-bencil-N-metil-piperidinio). Estos iones pueden añadirse como compuestos de hidróxido o haluro. Las fuentes de germanio incluyen haluros de germanio, alcóxidos de germanio y óxido de germanio. Finalmente, las fuentes de titanio incluyen alcóxidos de titanio y haluros de titanio. Los alcóxidos de titanio preferidos son tetraetóxido de titanio, isopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio.

La mezcla de reacción contendrá también una fuente de fluoruro tales como ácido fluorhídrico o fluoruro de amonio y opcionalmente peróxido de hidrógeno más agua.

Generalmente, el procedimiento hidrotérmico usado para preparar los tamices moleculares de estañosilicato implica formar una mezcla de reacción, usando las fuentes expuestas anteriormente, que se expresan por la fórmula:



en la que “a” tiene un valor de 0,06 a 0,5, “b” tiene un valor de 0,001 a 0,1, “c” tiene un valor de cero a 0,08, “d” tiene un valor por encima de 0 a 0,1, “e” tiene un valor de 0,1 a 2, “f” tiene un valor de cero a 0,5 y “g” tiene un valor

ES 2 209 347 T3

de 4 a 50. La mezcla de reacción se prepara mezclando las fuentes deseadas de estaño, silicio, titanio, opcionalmente germanio, un agente estructurante orgánico, agua, una fuente de fluoruro, opcionalmente peróxido de hidrógeno, en cualquier orden para dar la mezcla deseada. También es necesario que el pH de la mezcla esté en el intervalo de 6 a 12 y preferentemente en el intervalo de 7,5 a 9,5. Si es necesario, puede ajustarse el pH de la mezcla añadiendo HF y/o NH_4F . El peróxido de hidrógeno puede añadirse para formar un complejo con titanio y mantenerlo en disolución.

Teniendo formada la mezcla de reacción, se hace reaccionar después a una temperatura de 90°C a 200°C y preferentemente 120°C a 180°C durante un tiempo de 2 días a 50 días y preferentemente de 10 días a 25 días en un recipiente de reacción sellado bajo presión autógena. Después del tiempo asignado, la mezcla se filtra para aislar el producto sólido que se lava con agua desionizada y se seca con aire.

Para promover la cristalización, se prefiere añadir cristales de zeolita beta como siembra a la mezcla de reacción. Estos cristales pueden añadirse como un sólido seco, una suspensión en un líquido apropiado, por ejemplo, agua, alcohol o un gel preorganizado, es decir, un gel que contiene un núcleo. Una siembra de zeolita beta preferida es una preparada según las enseñanzas de la Solicitud de Patente Española N° P9501552 (ahora ES-A-2124142).

El tamiz molecular aislado se caracteriza en que tiene el patrón de difracción de rayos X característico de la zeolita beta que incluye por lo menos los picos e intensidades expuestos en la Tabla A. La intensidad expuesta en la Tabla A es una intensidad relativa que se obtiene relacionando la intensidad de cada pico (I) a la línea más fuerte (I_0). La intensidad se da por la ecuación $100 \times I/I_0$ y se representa por vs, s, m y w, donde éstos se definen como: vs = 80-100; s = 60-80; m = 15-60 y w = 0-15.

TABLA A

2θ	d (Å)	Intensidad relativa
7,22	12,23	m
7,76	11,38	s
21,54	4,12	m
22,57	3,94	vs
22,96	3,87	w
25,45	3,50	w
27,00	3,30	w
29,00	3,08	w
29,65	3,01	m
30,60	2,92	w

Según se sintetizan, los tamices moleculares de este invento contendrán algo del agente estructurante orgánico e iones fluoruro en los poros del tamiz. Para activar la zeolita, es decir, activa para las reacciones de adsorción o catalíticas, es necesario retirar la plantilla orgánica y el fluoruro. Esto se lleva a cabo generalmente calcinando el tamiz molecular a una temperatura de 300°C a 1.000°C, durante un tiempo suficiente para retirar sustancialmente toda la plantilla orgánica y el fluoruro que normalmente es 1 a 10 horas.

Los tamices moleculares calcinados de este invento son particularmente útiles para catalizar varias reacciones de oxidación selectivas de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos o hidroperóxidos. Estas reacciones de oxidación selectivas incluyen: oxidación de alcanos a alcoholes o cetonas; oxidación de alcoholes a cetonas; hidroxilación de compuestos aromáticos; epoxidación de olefinas y oxidación de tioéteres a sulfóxidos o sulfonas. Las reacciones anteriores pueden realizarse por procedimientos conocidos en la técnica. De los anteriores peróxidos, se prefiere el peróxido de hidrógeno y especialmente en disolución acuosa. El porcentaje en peso de peróxido de hidrógeno en agua puede variar notablemente de 2% en peso a 70% en peso y preferentemente de 20% en peso a 50% en peso.

Estos procedimientos pueden realizarse a temperaturas de 20°C a 90°C y preferentemente de 30°C a 80°C. Aunque la presión atmosférica es suficiente para realizar estos procedimientos, pueden ser deseables o preferibles presiones elevadas para aumentar la solubilidad de los reaccionantes gaseosos en el medio de reacción. El medio de reacción o codisolvente puede seleccionarse del grupo que consta de metanol, agua, acetonitrilo, isopropanol, acetona y etanol.

ES 2 209 347 T3

Cualquiera de los anteriores procedimientos puede realizarse tanto de modo discontinuo como continuo. En un modo discontinuo, el reaccionante orgánico, tanto sólo como en un disolvente, se mezcla con peróxido de hidrógeno en presencia de una cantidad eficaz de catalizador. Generalmente, el porcentaje en peso del catalizador al compuesto orgánico puede variar de 0,5% en peso a 50% en peso. El contacto se realiza durante un tiempo eficaz que normalmente es de 0,2 a 24 horas.

Si el procedimiento se efectúa de un modo continuo, puede usarse cualquier otra de las técnicas del procedimiento bien conocidas. Estas incluyen un procedimiento de lecho fijo, un procedimiento de tanque agitado continuo, un procedimiento de lecho radial, etc. En tales procedimientos, es ventajoso, para minimizar la contrapresión, usar el catalizador de una forma particular tales como pelets, extrusionados, esferas, partículas irregularmente formadas, etc. El tamiz molecular puede formarse en estas formas, tanto con, como sin un aglutinante. Si se usan aglutinantes, puede usarse cualquiera de los aglutinantes bien conocidos, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, arcillas, etc.

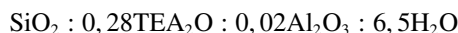
Finalmente, la relación molar del compuesto orgánico al peróxido puede variar sustancialmente de 20:1 a 0,7:1.

Para ilustrar más completamente el invento, se establecen los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

La siembra de zeolita beta se preparó según la solicitud de patente española nº P9501552 (ahora ES-A-2124142) por el siguiente procedimiento:

En un recipiente se disolvieron 1,85 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 4,33 g de agua. A esta disolución, se añadieron 45,24 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (disolución acuosa al 35% en peso). Después, se añadieron 40 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y se agitó la mezcla hasta que se evaporó el etanol formado por la hidrólisis de TEOS. La composición final del gel era como sigue:

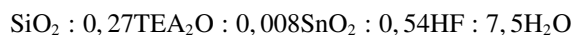


La disolución que se obtuvo, se trasladó a un autoclave de acero inoxidable revestido de Teflón®, calentado a 140°C, con agitación y se hizo reaccionar durante 3 días. El producto se recuperó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C. Se encontró que el producto tenía la estructura de la zeolita beta con una cristalinidad del 90%.

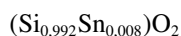
La muestra de zeolita beta del párrafo anterior se desaluminizó por tratamiento con 1 g de la zeolita sintetizada, con 60 g de HNO_3 (60% en peso) a 80°C durante 24 horas. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C. Se encontró que la cristalinidad de esta zeolita producto era 70% y se determinó la relación Si/Al por análisis químico por ser más grande que 2.000.

La síntesis del estañosilicato con la estructura de la zeolita beta, se realizó usando la siembra de zeolita beta resultante:

En un recipiente se mezclaron 30 g de TEOS y 32,99 g de TEAOH (35% en peso). Después de 90 minutos, se añadió una disolución de 0,43 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%) en 2,75 g de agua y la mezcla se agitó hasta que se evaporó el etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A la disolución clara se añadieron 3,2 g de HF (48% en peso) y se obtuvo una pasta espesa. Finalmente, se añadieron 0,36 g de la siembra de zeolita beta desaluminizada en 1,75 g de agua. La composición final del gel se da por la siguiente fórmula:



La pasta se cargó en un autoclave de acero inoxidable revestido de Teflón® y se calentó a 140°C y se hizo reaccionar durante 11 días con agitación. Después de 11 días, se recuperó el producto por filtración y se mostró por análisis de difracción de rayos X por tener la estructura de la zeolita beta y por tener una cristalinidad de 95%. El análisis químico adicional mostró que el producto contenía 1,62% en peso de estaño. El producto se calcinó a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. La fórmula empírica del material en una base anhidra y calcinada se encontró que era:

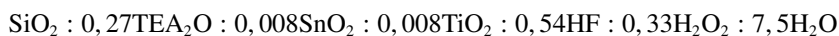


Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la síntesis de estañotitaniosilicato con la estructura de la zeolita beta. En un recipiente, se añadieron 45 g de TEOS y 0,41 g de tetraóxido de titanio y a esta disolución se añadieron 49,89 g de TEAOH y 7,04 g de peróxido de hidrógeno (35% en peso). Después de 90 minutos, se añadió una disolución de 0,64 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en dos gramos de agua y la mezcla se agitó hasta que se evaporó el etanol formado a partir de la hidrólisis de TEOS.

ES 2 209 347 T3

A esta disolución se añadieron 4,94 g de HF (48% en peso) y se obtuvo una pasta espesa. Finalmente, se añadió una suspensión de 0,55 g de siembra de zeolita beta desaluminizada (preparada como en el Ejemplo 1). La composición final del gel se describe por la siguiente fórmula:



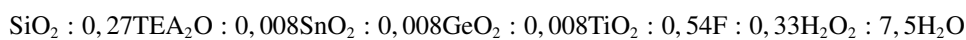
La pasta se cargó en un autoclave de acero inoxidable revestido de Teflón® y se calentó a 140°C durante 20 días con agitación. Después de este tiempo, se recuperó el producto por filtración para dar un producto que contenía silicio, estaño y titanio en el armazón y tenía el patrón de difracción de rayos X de la zeolita beta. La cristalinidad del producto como se midió a partir de su patrón de difracción de rayos X era 95%. Una parte de esta muestra se analizó y mostró que contenía 1,72% en peso de estaño y 0,25% en peso de titanio. Después de la calcinación a 580°C, el tamiz molecular de estañosilicato mantuvo su cristalinidad. La fórmula empírica del producto en una base anhidra y calcinada se determinó que era:



Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la síntesis de la zeolita beta que contiene Sn, Ge y Ti.

En un recipiente, se hidrolizaron con agitación 30 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y 0,27 g de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, a 25°C, en una disolución que contiene 33,26 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (35% en peso) y 4,69 g de H_2O_2 (35% en peso). Después de una hora, se añadió una disolución de 0,42 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en dos gramos de agua. Después de 30 minutos, se añadieron 0,13 g de GeO_2 y se agitó la disolución a 25°C hasta que se evaporó el etanol formado en la hidrólisis de TEOS. A la disolución amarilla clara se añadieron 3,29 g de HF (48% en peso) y se obtuvo una pasta espesa amarilla. Finalmente, se añadió una suspensión de 0,38 g de siembra de zeolita beta desaluminizada (preparada en el Ejemplo 1) en 2 g de agua. La composición final del gel era como sigue:



Esta pasta se cargó en un autoclave de acero inoxidable revestido de Teflón y se calentó a 140°C bajo giro (60 rpm) durante 15 días.

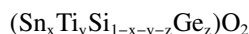
El producto obtenido después de la cristalización se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C para producir la muestra de Sn, Ge, Ti-Beta. El producto presentó el patrón de difracción de rayos X de la zeolita beta del 100% de cristalinidad. El análisis químico mostró que el material contenía 1,65% en peso de Sn, 0,5% en peso de Ti y 1% en peso de Ge. El sólido se calcinó a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad.

La fórmula empírica del material en una base anhidra y calcinada se calculó que era:



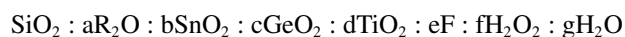
REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular de estañosilicato cristalino con una estructura tridimensional microporosa que contiene por lo menos unidades tetrahédricas de SiO_2 y unidades tetrahédricas de SnO_2 y que contiene también titanio, un sistema de poros cristalográficamente regular y una fórmula empírica en una base anhidra y calcinada de:



en la que “x” es la fracción molar de estaño y varía de 0,001 a 0,1, “y” es la fracción molar de titanio y varía por encima de cero a 0,1 y “z” es la fracción molar de germanio y varía de cero a menos de 0,08 y se **caracteriza** en que la composición tiene el patrón de difracción de rayos X característico de la zeolita beta.

2. Un procedimiento para preparar el tamiz molecular de estañosilicato cristalino definido en la reivindicación 1, que comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de silicio, estaño, un agente estructurante orgánico (R), fluoruro, titanio, opcionalmente germanio y opcionalmente peróxido de hidrógeno, haciendo reaccionar dicha mezcla a un pH de 6 a 12 y a una temperatura y tiempo suficientes para formar el tamiz molecular cristalino, teniendo la mezcla una composición expresada en términos de relaciones molares de



en la que “a” tiene un valor de 0,06 a 0,5, “b” tiene un valor de 0,001 a 0,1, “c” tiene un valor de cero a 0,08, “d” tiene un valor por encima de 0 a 0,1, “e” tiene un valor de 0,1 a 2, “f” tiene un valor de cero a 0,5 y “g” tiene un valor de 4 a 50.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la temperatura varía de 90°C a 200°C y el tiempo varía de 2 a 50 días.

4. El procedimiento de las reivindicaciones 2 y 3, en el que la fuente de R se selecciona del grupo que consta de iones tetraalquilamonio, compuestos aza-policíclicos, iones dialquilbencilamonio y compuestos bis-piperidinio.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la fuente de R se selecciona del grupo que consta de iones tetraetilamonio, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano, iones dimetildibencil-amonio e iones 4,4'-trimetilen-bis(N-bencil-N-metil-piperidinio).

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la fuente de estaño se selecciona del grupo que consta de haluro de estaño, alcóxidos de estaño y óxido de estaño.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.